

<報文>褐鐵鑛の被還元性に関する二，三の研究

著者	的場 幸雄，三本木 貢治，佐藤 良吉
雑誌名	東北大学選鑛製錬研究所彙報 = Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University
巻	7
号	1/2
ページ	145-161
発行年	1951-10-03
URL	http://hdl.handle.net/10097/32086

褐鐵礦の被還元性に関する二、三の研究

的 場 幸 雄* 三本木 貢 治** 佐 藤 良 吉***

On the Reducibilities of Limonite. By Sachio MATOBA, Kôji SANBONGI and Ryôkichi SATO.

First, as preliminary experiments, measurements of specific gravities, porosities and heat of absorption on dehydration were made on some limonitic iron ores used in this reducibility test.

Next, we selected the conditions of reduction test with which ores might encounter in the blast furnace shaft as they travel down through it. The temperature of reducing chamber and ratio of $\text{CO} : \text{CO}_2$ in reducing gas were correspondingly changed, considering the actual travelling time of the charge. Thus, the actual furnace conditions were reproduced in the laboratory, and the reducibilities of some limonitic iron ores and also magnetite and hematite were observed for comparison.

Conclusions obtained are as follows:

(A) The reducibilities of iron ore increased so much with (1) porosity, (2) heat of absorption on dehydration and (3) the increase of oxidation degree but the case was opposite with gangue minerals especially with their SiO_2 -content.

(B) Reduction velocity of iron ore in the blast furnace shaft may be assumed to increase with the rise in temperature as they travel downward, but temporarily decrease in the temperature range from 500°C to 600°C , owing to the carbon deposition phenomena.

Hematite can be reduced to the degree nearly equal to limonite until zone of the furnace shaft reached $900 \sim 1,000^\circ\text{C}$, while magnetite cannot be reduced and so easily and often travelled down to the higher temperature zone of furnace in unreduced state.

(C) By speeding up the heating rate of ore, i. e., with faster travelling rate, temperature range of carbon deposition will rise higher and somewhat be wider, but amount of deposited carbon decreased.

(D) The maximum charging temperature of the blast furnace charge from the standpoint of reduction and the prevention of disintegration of charged ore, is assumed to be about 500°C .

(E) Concerning reduction properties of iron ore only, we can dare say that there is probability of designing rather lower shaft furnace, but it must be pointed out that the shaft part of the furnace also served as the heat exchanger between cold charge and hot gas.

(Received June 25, 1951)

1. 緒 言

鐵礦石の被還元性を知る事はその製鍊上極めて重要な事柄であり之に關する研究も甚だ多いが何れも一定溫度一定ガス組成の下に被還元性を比較し鐵礦石の價值評價を行つている。然し實際の高爐内化學反應は極めて多數の因子に支配され鐵礦石は爐内を降下すると共に絶えず溫度及び接觸ガスの組成を變じ更に燃料媒熔劑の如き副原料を共存し CO ガスの解離反應、炭酸鹽の分解、水素及び青化アルカリの生成等多くの副反應を伴ひ單なる還元試験を以て直ちに高爐内に於ける還元難易を判定することは早計に過ぎるものと考へられる。

一方本邦に於ける原料鐵石は次第に不足を來し褐鐵礦、砂鐵の如きが重要性を増しその物理化學的性狀並に被還元性を知る事は其の適切なる處理爐の設計等に關聯し極めて必要とされる事柄である。

從つて著者達は北海道産褐鐵礦に取材し溫度及びガス組成の變化を略々爐頂より爐胸下部に至

選礦製鍊研究所報告 第18號

* 東北大學教授 金屬工學科 選礦製鍊研究所兼勤 工學博士

** 東北大學教授 選礦製鍊研究所勤務 工學博士

*** 日曹製鋼株式會社 技術部 工學士

る迄の範囲に相當せしめ被還元性を比較した。勿論複雑な高爐の條件をそのまま、実験室的に再現することは至難な事柄であり鑛石の受ける還元も間接還元のみでなく直接還元も一部行はれるが爐胸部に於てはその大部分が間接還元であり本實驗結果は近似的に高爐爐胸部の還元難易の指針となるものと信ずる。

2. 褐鐵鑛の物理的及び化學的性質

A) 供 試 鑛 石

鐵鑛石の物理的化學的性質を知る事はその處理製鍊の基礎となる可きもので之に關しては田所, 須賀兩氏¹⁾の研究があり著者も又これを参照し 2, 3 の測定を行つた。

本研究には北海道化學的沈澱鑛床に屬する褐鐵鑛を主用し更に比較のため峠褐鐵鑛, 殷栗褐鐵鑛並びに上坡赤鐵鑛を併用した。各種鑛石の分析結果は Table 1, 2 に示す。

Table 1 Composition of Ore Used.

Ores	T. Fe (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	MgO (%)	CaO (%)	P. O ₅ (%)	S (%)	As (%)	H ₂ O (%)	Ign. t. Loss (%)
Kuttyan limonite	55.28	0.81	2.46	0.26	—	0.08	0.86	0.57	14.55	2.73
Kimobetsu limonite	50.53	3.65	2.98	0.34	0.44	0.07	0.51	0.44	12.88	2.40
Tokushunbetsu limonite	56.39	4.07	3.14	0.11	0.34	0.15	0.46	1.02	13.46	1.95
Abuda limonite	46.67	3.15	2.40	0.28	0.44	0.22	0.56	0.51	8.33	2.63
Obihiro limonite	31.80	3.96	10.30	0.57	1.83	0.11	0.05	0.46	11.42	0.87
Toge limonite	56.95	4.70	1.36	0.23	0.33	0.23	0.92	0.53	12.88	1.82
Inritsu limonite	54.40	3.06	3.19	0.29	0.45	0.12	0.07	0.36	9.85	1.16

Table 2 Composition of Ore Used.

Ores	T. Fe (%)	FeO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	CaO (%)	MnO (%)	Al ₂ O ₃ (%)	H ₂ O (%)
Johol hematite	65.18	1.26	91.78	1.95	—	0.27	—	2.6
Kamaishi magnetite	64.59	27.81	61.44	5.01	5.09	—	—	0.30

B) 比重及び氣孔率

還元ガスと鐵鑛石との接觸面の大小も又被還元性を支配する重要な因子である。氣孔には先天的に鑛石の有するその外に脱水揮發成分の逃散, 成分の熱膨脹係數の相違に起因するもの等の後生的なものもあるが此處では 500°C に加熱脱水せしめた試料について測定した。

眞比重は 100 目以下の細分試料を用ひ見掛比重は略々 1 cm³ の正六面體試料を取り水銀置換法に依り測定した。

Table 3 Specific Gravity and Porosity of Iron Ores.

Ores	True Sepecific Grav.	Apparent Specific Grav.	Porosity (%)
Kuttyan limonite	4.67	1.99	57.44
Kimobetsu limonite	4.70	2.15	54.33
Tokushunbetsu limonite	4.84	1.61	66.78
Abuda limonite	3.33	2.43	26.92
Obihiro limonite	3.54	1.01	71.36
Toge limonite	4.72	2.07	56.21
Johol hematite	4.44	3.72	10.27
Kamaishi magnetite	4.90	4.77	2.60

Table 3 に示す如く北海道産褐鐵鑛は極めて多孔質であり 50~60 % の氣孔率を示すが虻田

1) 田所芳秋, 須賀晋光: 鐵鋼, 28 (1942), 247.

褐鐵礦のみは例外的に小なる値を示している。又帶廣褐鐵礦は鐵分極めて少く甚だ大なる氣孔率を示している。

C) 脱水吸熱量の測定

鐵礦石は何れも水分及び化合物を含み褐鐵礦に於ては 15~20 % に達しその結合状態及び高爐内に於ける脱水吸熱反應も又被還元性を支配する重要な因子である。

田所博士²⁾ は加熱曲線法と稱し變態熱量が變態面積に比例する事を実證し之を利用して製鐵原料の變態熱量を測定している。著者も又此の方法に改變を加へ褐鐵礦 7 種の脱水吸熱量を測定した。

Fig 1 は實驗装置を示す、試料は 100 目以下の細粉となし直徑 48 mm, 高さ 153 mm, 肉厚 2 mm のタンマン管中に装入しニクロム線抵抗爐を用ひて温度を上昇せしめる。タンマン管の下にはアルミナ板及びアスベストより成る隔壁を設け爐の上下の熱の出入を防ぎ試料の温度變化の影響に關係なく爐内温度を読み得る如く工夫し爐内温度及び試料温度を夫々アルメルクロメル熱電對 ② 及び ① にて讀む。

熱電對 ② により電氣爐の温度上昇速度を $1.35^{\circ}\text{C}/\text{min}$ に規定し熱電對 ① に依り試料加熱曲線を作成する。

試料の温度はその熱容量の相違のため爐内温度より幾分遅れを生じ又鐵石により比熱を異にする故加熱曲線の傾斜も多少異なる。更に變態終了後は物質も變化し重量及び容積を變じその加熱曲線の様相は全く別個のものとなる故變態前の加熱曲線の延長と變態曲線間の面積を以て變態面積とした。

本實驗に於ける加熱速度は直線的であり加熱曲線も又後示する如く略々直線的な變化を示す故各々の試料の變態前の加熱曲線の状態を最小自乗法に依り時間と温度に關する一次實驗式にて示し變態開始後の延長部は此の式より補外し變態面積の測定に供した。變態終止點としては實驗式の延長線と加熱曲線との距離の最大點を採用した。自試驗の試料としては炭酸亞鉛を用ひた。該化合物は加熱により約 190°C より炭酸ガスを放出し分解を開始し 250°C にて完了した。Fig. 2 は炭酸亞鉛の加熱曲線を示した。變態前の時間温度曲線は略々

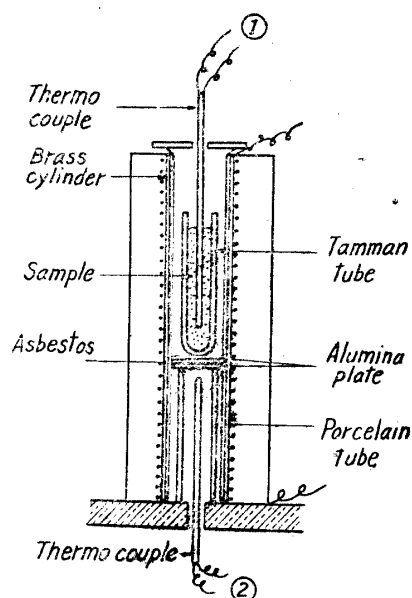


Fig. 1 Experimental Apparatus.

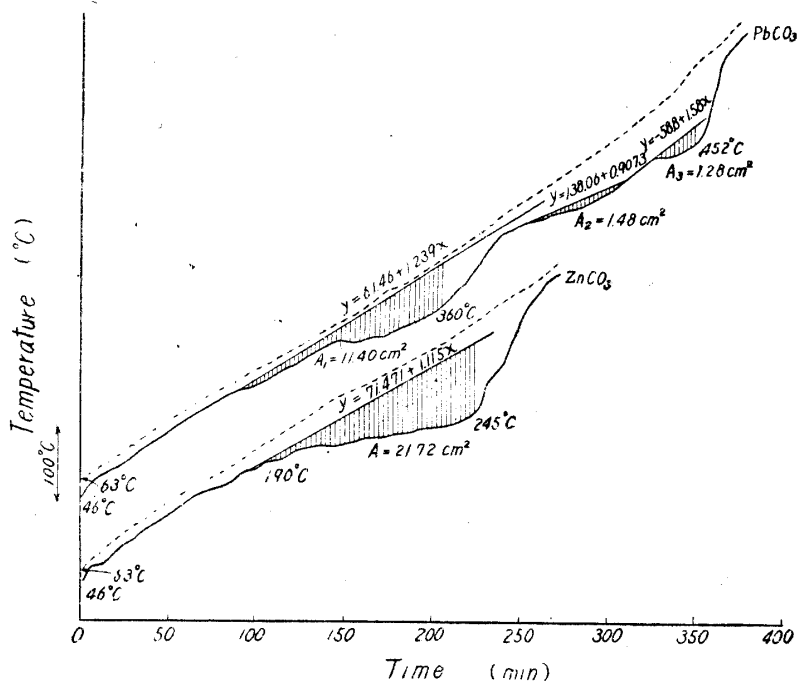


Fig. 2. Heating Curve of Zinc Carbonate and Lead Carbonate.
Sample: 120 g Heating velocity: $1.35 \sim 1.32^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

2) 田所芳秋：製鐵所研究所報告，11 (1931), No. 2, 1.

直線状をなし實驗式は次式にて示された.

$$y = 71.471 + 1.115x \quad x = \text{時間 (min)} \quad y = \text{溫度 (°C)}$$

上式に變態區間の値を補外しプランメーターにより變態面積を測定し次の如く白試驗値を決定する.

(1) 採取試料 ZnCO_3 120 g

(2) ZnCO_3 の分解熱量 124 cal/g ZnCO_3

實際には分解溫度に於ける熱量を採用す可きであるが本實驗に於ける平均分解溫度 217.5°C に於ける値を Kirchhoff の法則を用ひ ZnO , ZnCO_3 , CO_2 の恒壓比熱式より計算せるに 122.4 cal/g ZnCO_3 で常溫の値と大差なく上記値を採用した.

(3) 變態面積 21.72 cm^2

こゝに尺度は 10 min, 20°C を夫々 1 cm とした故

$$1 \text{ cm}^2 = 10 \times 20 = 200 (^\circ\text{C} \times \text{min})$$

變態熱量と變態面積の比例恒數を k とすれば

$$Ak/M = H$$

但し A變態面積 ($^\circ\text{C} \times \text{min}$) H分解熱量 (cal/g) M試料の重量 (g)

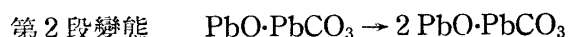
依つて上述の (1) (2) (3) の値より k を求むれば

$$k = 120 \times 124 / 21.72 \times 200 = 3.425 \quad \text{..... (1)}$$

k の値は實驗裝置の熱損失のみに關係し同一裝置に關しては物質の種類及び加熱速度に對しては無關係なる常數である. 依つて今變態熱量未知なる物質の加熱曲線を書きその變態面積を知れば次式より簡単に變態熱量を求め得る.

$$H = \frac{A}{M} \times 3.425 \quad \text{..... (2)}$$

次に白試驗値の適否を確めるため純粋な炭酸鉛の變態熱量を測定した. この加熱曲線を Fig. 2 に併記した. Fig. の如く炭酸鉛の熱分解は極めて複雑であり 3 段に起る變化は夫々次の如き分解に相當する.



各段階に於ける變態面積を夫々 A_1 , A_2 , A_3 とすれば

$$A_1 = 11.40 \times 200 = 2,280 (^\circ\text{C} \times \text{min})$$

$$A_2 = 1.48 \times 200 = 296 (^\circ\text{C} \times \text{min})$$

$$A_3 = 1.28 \times 200 = 256 (^\circ\text{C} \times \text{min})$$

$$\text{故に } A = A_1 + A_2 + A_3 = 2,832 (^\circ\text{C} \times \text{min})$$

故に (2) 式より

$$H = \frac{2,832}{120} \times 3.425 = 80.8 \text{ cal/g PbCO}_3$$

然るに $\text{PbO} \cdot \text{CO}_2$ の生成熱は 83 cal/g PbCO_3 なることが知られて居り, 本測定結果と比較するに約 3% の相違を示すに過ぎない. 即ち本試料の如く極めて複雑なる變態を示し誤差も大なる可き場合に於ても比較的僅少なる誤差範圍にて良く一致する.

上述の (2) 式を用ひ褐鐵礦 7 種の脱水吸熱量を測定せる結果を Fig. 3 及び Table 4 に示す. Fig. 3 より明らかな如く水分, 化合水はその逃出溫度に明瞭な差を示すが實際には本實驗

に使用した沈澱礦末に屬する鐵石に於ては水分、化合物の判然たる分離定量は極めて困難なる故鐵石中の全水分 1g 當りの吸熱量を Table 4 に記した。

Table 4 より鐵石に依り吸熱量に著しい差のある事は明かである Table 1, Table 2, Table 3 と比較するに一般に水分含有量が増加する程鐵石 1g 當りの吸熱量は大となり又吸熱量の大なる程氣孔率も上昇する。然しその増減率は必ずしも同一でなく喜茂別、徳舜別、峠の各褐鐵礦の如く氣孔率、水分含有量共に大であり明らかに大なる吸熱量を示す鐵石もあるが俱知安褐鐵礦は水分含有量、氣孔率の値に比し著しく小なる吸熱量を示す。

脱水吸熱量と被還元性との關係は次節に述べるが Fig. 3 より明かなる如く帶廣褐鐵礦に於ては發熱反應を伴ひこれがため吸熱量は相殺されて著しく小さく現れる。この原因に就いては明らかでないが有機物、遊離硫黃、砒素等の酸化が關係するやうに思はれる。

化合物の分子結合の強弱は鐵石の成因に關係し一率に論じ得ぬが北海道産褐鐵礦に殷栗褐鐵礦に比し著しく脱水容易であることは前述の結果より明瞭である。

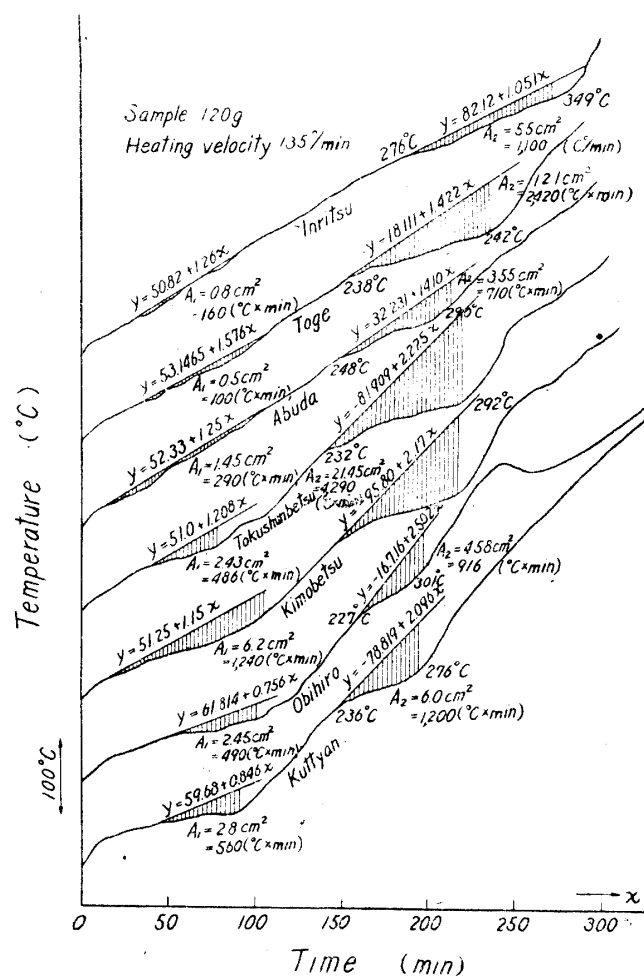


Fig. 3. Heating Curves of Some Limonites.
Sample : 120g.
Heating velocity : 1.36°C/min.

Table 4 Heat Absorbed by Dehydration of Iron Ores.

Ores	Transformation Area (°C×min.)		Absorption Heat per 1g of Ores (cal/g)			Heat Absorbed per 1g of H ₂ O
	A ₁	A ₂	Heat by Decomposition of H ₂ O	Heat by Decomposition of Comps.	Total Heat	
Kuttyan limonite	560	1,200	15.98	34.25	50.23	345
Kimobetsu limonite	1,240	3,100	35.39	88.65	124.04	963
Tokushunbetsu limonite	486	4,290	13.87	122.4	136.27	1,012
Abuda limonite	290	710	8.27	20.26	28.57	343
Obihiro limonite	490	916	13.99	26.14	40.13	351
Toge limonite	100	2,420	2.85	69.07	71.92	558
Inritsu limonite	160	1,100	4.57	31.40	35.97	365

3. 各種褐鐵礦の還元試験

A) 實驗裝置及び實驗方法

Fig. 4 及び Fig. 5 に還元裝置の略圖を示す。A に CO40% N₂60% の混合ガスを貯へ CO 及び N₂ 洗滌裝置 B を經てニードルバルブ C 及び流量計 D に依り流量を常に一定に保つ。

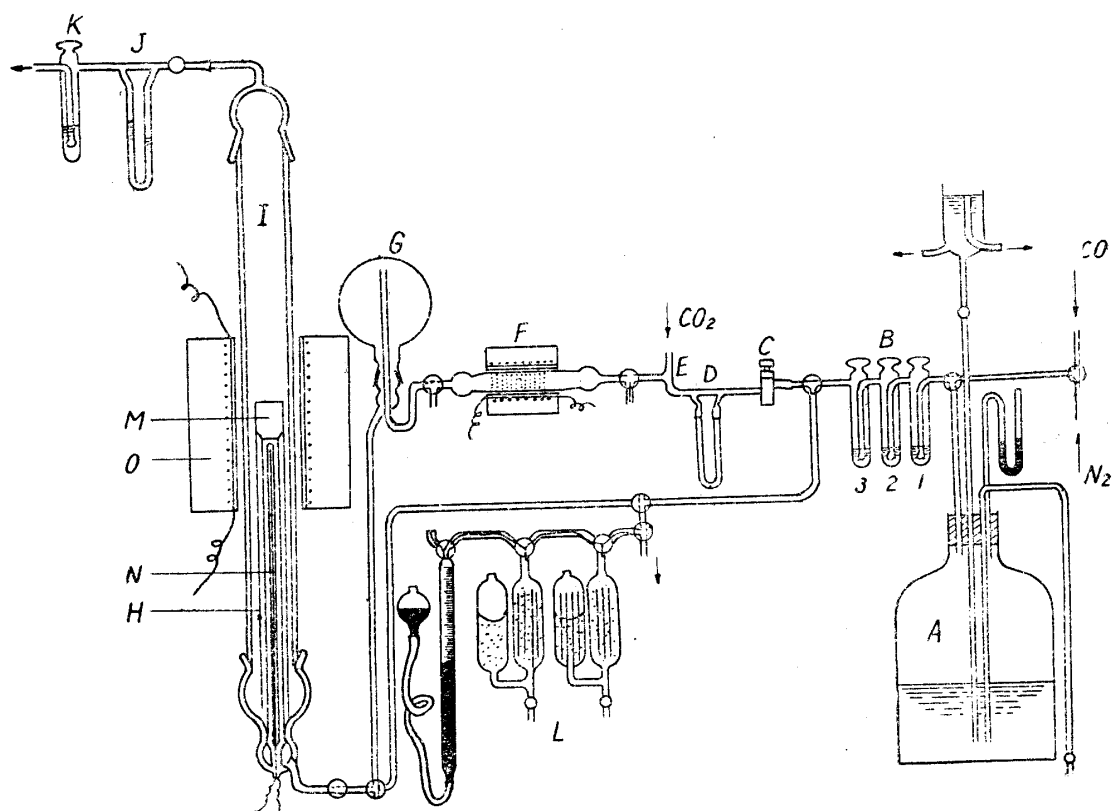
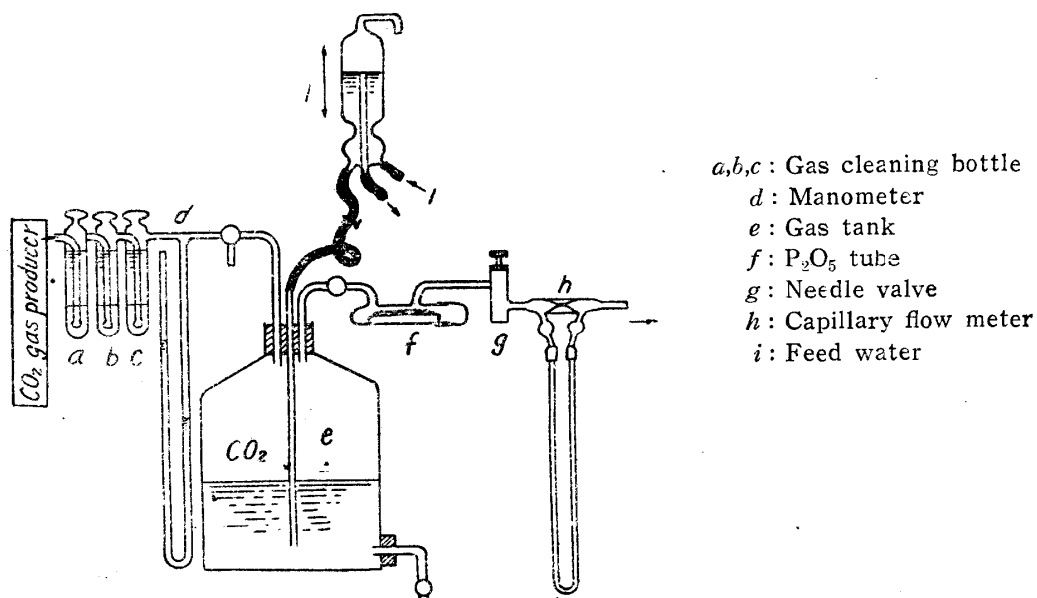


Fig. 4. Reduction Apparatus.

- | | |
|--|---|
| A : Gas tank | J : Flow meter |
| B : Cleaning bottle of CO and N ₂ | K : H ₂ SO ₄ bottle |
| C : Needle valve | L : Orsat gas analysis apparatus |
| D : Flow meter | M : Gooches crucible |
| E : Mixing point of gas | N : Thermo couple |
| F : Metallic copper | O : Heating furnace |
| G : Gas mixer | |
| H, I : Porcelain tube | |

Fig. 5 Apparatus for Changing CO₂ Gas Flow

別に Fig. 5 に示す装置に依り CO_2 を送り E 點にて CO 及び N_2 混合ガスと混合せしめ赤熱金屬銅 F に依り完全に O_2 を除去せしめガスマクサー G に導く。反應管は Fig. の如く 2 重の磁製管よりなり試料はグーチ坩堝に入れ圖の如く下方より還元ガスを導く。廢ガスは J なる流量計を経て屋外に導き硫酸礬 K により外氣と遮斷せしむ。L は瓦斯分析装置である。還元ガスの組成變化は Fig. 5 に示す CO_2 流量變更装置によりなされる。即ちニードルバルブ g を適當に開き置き給水器 i を上下することに依りタンク e の壓力を變化せしめ毛管流量計 h を經て流出する CO_2 の量を調節する。

d 及び h には流動パラフィンを使用し壓力變化が鋭敏に表はれる如く工夫し f なる P_2O_5 は CO_2 の乾燥に供せられる。毛管流量計 h は約 20 cc/min より 0 cc/min迄の微量流量を調節する必要があり毛管を適當に選び U 字管内には流動パラフィンを用ひ 20 cc/min のガス流量に對し約 15 cm のヘッドを示す如く作成した。従つてその檢定は通常の方法では困難なので一定量の CO ガス (96.5 cc/min) をオリフイス流量計 (Fig. 4 D) を通してこれに Fig. 5 i を上下する事に依り種々の割合に CO_2 を混じその場合のヘッドの差との關係を求めた。 CO_2 の發生は大理石と鹽酸を使用し CO は蟻酸を濃硫酸にて脱水して製し N_2 は市販ポンペを脱水して使用した。

CO 及び N_2 ガスはアルカリピログロール溶液及び濃硫酸を通し CO_2 は KMnO_4 溶液、醋酸亞鉛、醋酸カドミウムの醋酸酸性溶液を通し濃硫酸乾燥を行ひ更に P_2O_5 で乾燥した。

上記の混合ガスは更に赤熱金屬銅に依り完全に O_2 を除去し反應管に導かれる。固體乾燥劑は吸濕に依りガス通過度を變ずるため P_2O_5 乾燥管以外は使用しない。又ガスタンクには約 2 cm の厚さに流動パラフィンを入れガスの吸濕を防いだ。試料をグーチ坩堝に入れ爐内に裝入し爐内を完全に N_2 ガスにて置換せる後電位差計對時調節式熱電高溫計を用ひて 100°C/hr の割合にて溫度を上昇せしめ 200°C に達したる時豫め略々高爐ガス組成に近い組成 ($\text{CO}_2=17.8\%$, $\text{CO}=32.9\%$, $\text{N}_2=49.3\%$) を示すやうに調節し置きたる Fig. 4, Fig. 5 の裝置を用ひガスを反應管内に導入する。爾後 20 min 毎に Fig. 5 の給水器を 1 cm づゝ降下せしめる事により CO_2 の流量を時間と共に變化せしめる。 CO 40%, N_2 60% の混合ガスは絶へず 96.5 cc を流し置く故

Table 5 Change of Gas Composition.

Time (hr)	Temp. (°C)	CO_2 (%)	CO (%)	N_2 (%)
0	200	17.8	32.9	49.3
1	300	16.3	33.5	50.2
2	400	14.3	34.3	51.4
3	500	12.3	35.1	52.6
4	600	10.5	35.8	53.7
5	700	8.7	36.5	54.8
6	800	6.0	37.6	56.4
7	900	5.3	37.8	56.9

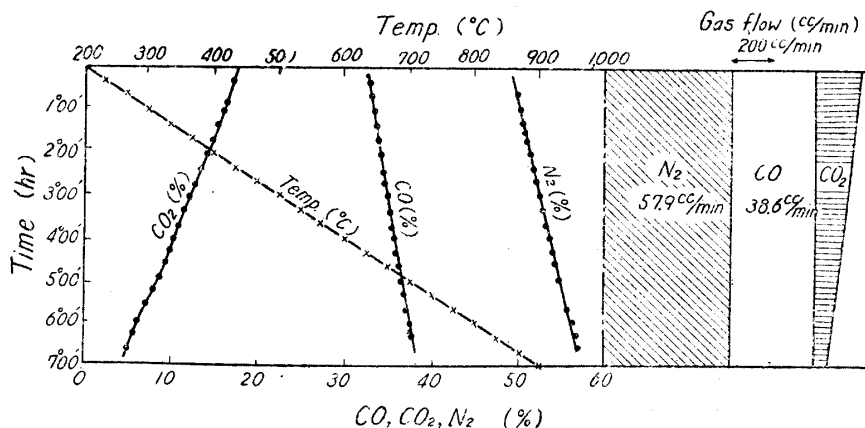


Fig. 6 Changes of Gas Flow, Gas Composition and Temperature.

CO₂ の流量のみを變化せしむれば還元ガス全體の組成は Table 5 及び Fig. 6 に示す如く爐頂ガスの組成より爐胸下部の組成迄變化する。還元途中のガス分析は微量なる CO₂ の流量を攪亂する故 Fig. 5 の流量計のヘッドの差より各々の流量を知りガス組成を求めた。毛管流量計 *h* の變化は毎回の實驗に際し同一過程をとらしめ常に Table 5 及び Fig. 6 に示す條件にて還元を行つた。

かくの如く所定の溫度迄還元した後直ちに爐内を N₂ ガスにて置換し速かに冷却し金屬鐵、酸化第一鐵、酸化第二鐵を定量し還元狀況を調べた。本操作に於て給水器 *i* の降下は 20 min 毎に行はれるが靜止時に於てもガスの流出と共にタンクの水面は上昇し壓力は自然に低下する故ガス組成の變化は略々連續的と考へてよい。本操作に於て CO₂ の流量は 7 hr の間に 20.9 cc/min より 5.1 cc/min 迄變化し CO 及び N₂ は夫々 38.6 cc/min 及び 57.9 cc/min に保たれた。

高爐内に於ける裝入物の降下狀況は複雑であり爐のプロファイル、裝入物の體積變化、風量等に依り降下速度は刻々變化する。更に出銑時にはその降下速度は早められ一様でないが諸般の事情を考慮し上記條件で還元すれば高爐内條件に近い状態を示すと考へて良い。

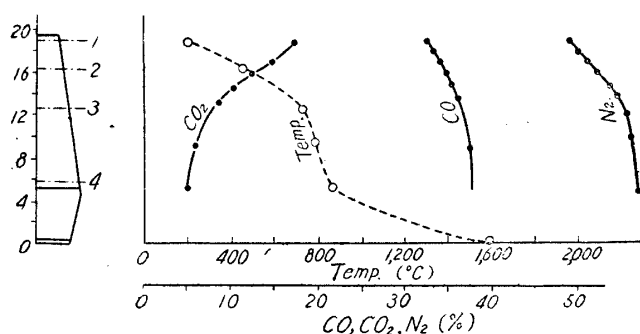


Fig. 7 Experimental Values of Temperature in the Blast Furnace by Kinney and Change of Gas Composition by Authors.

Fig. 7 は Kinney³⁾ の 300 t 高爐の溫度實測値に Table 5 のガス組成を併記したものでこれにより本實驗裝置の操作が高爐條件に近い事を立證し得る。

還元試料は約 1 mm (10~16目) に粉碎せるものを用ひ褐鐵礦は條件を揃へるために 450~500°C 焙焼し完全に脱水しグーチ坩堝 (上部内徑 26 mm 底部内徑 16 mm 高さ 30 mm) に 2 g. 裝入した。Table 6 に供試礦石 (焙燒礦) の鐵分分析値並びに酸化度を示す。

Table 6 Fe, Fe₂O₃ and Fe₃O₄ Content of Roasted Iron Ores.

Ores	Roasting Temp. (°C)	Roasting Time (hr)	T. Fe (%) Found	Fe ₂ O ₃ (%) Found	FeO (%) Found	Fe ⁺⁺⁺ Total Fe × 100	Fe ⁺⁺ Total Fe × 100	Oxidation Deg. *
Kuttyan limonite	500	7	56.21	80.17	0.15	99.79	0.21	99.60
Kimobetsu limonite	500	7	53.54	76.15	0.36	99.48	0.52	98.97
Tokushunbetsu limonite	450	9	55.39	79.07	0.12	99.84	0.16	99.68
Abuda limonite	450	9	46.34	66.24	—	100.00	—	100.00
Obihiro limonite	500	7	3.53	55.23	—	100.00	—	100.00
Toge limonite	500	7	60.19	85.83	0.21	99.73	0.27	99.47
Johol hematite			65.18	91.78	1.26	98.48	1.52	96.94
Kamaishi magnetite			64.59	61.44	27.81	66.53	33.47	99.35

$$\text{*Oxidation Degree} = \left\{ \left(\frac{\text{Fe}_2\text{O}_3 \% \text{ in ore}}{\text{Mol. wt. of Fe}_2\text{O}_3} \right) / \left(\frac{\text{Fe}_2\text{O}_3 \% \text{ in ore}}{\text{Mol. wt. of Fe}_2\text{O}_3} + \frac{\text{FeO \% in ore}}{\text{Mol. wt. of FeO}} \right) \right\} \times 100$$

B) 各種鐵礦石の還元曲線

化學分析により得られた金屬鐵、酸化第一鐵、酸化第二鐵の百分率及び之より計算した還元率を縦軸に取り時間及び溫度を横軸に取り各種鐵礦石の還元進行狀況を示すと Fig. 8 A~H の

3) Kinney. S. P. : Tech. Paper. Bur. of Mines, No. 397 (1925); St. u. Eisen, 47 (1927), 1,331.

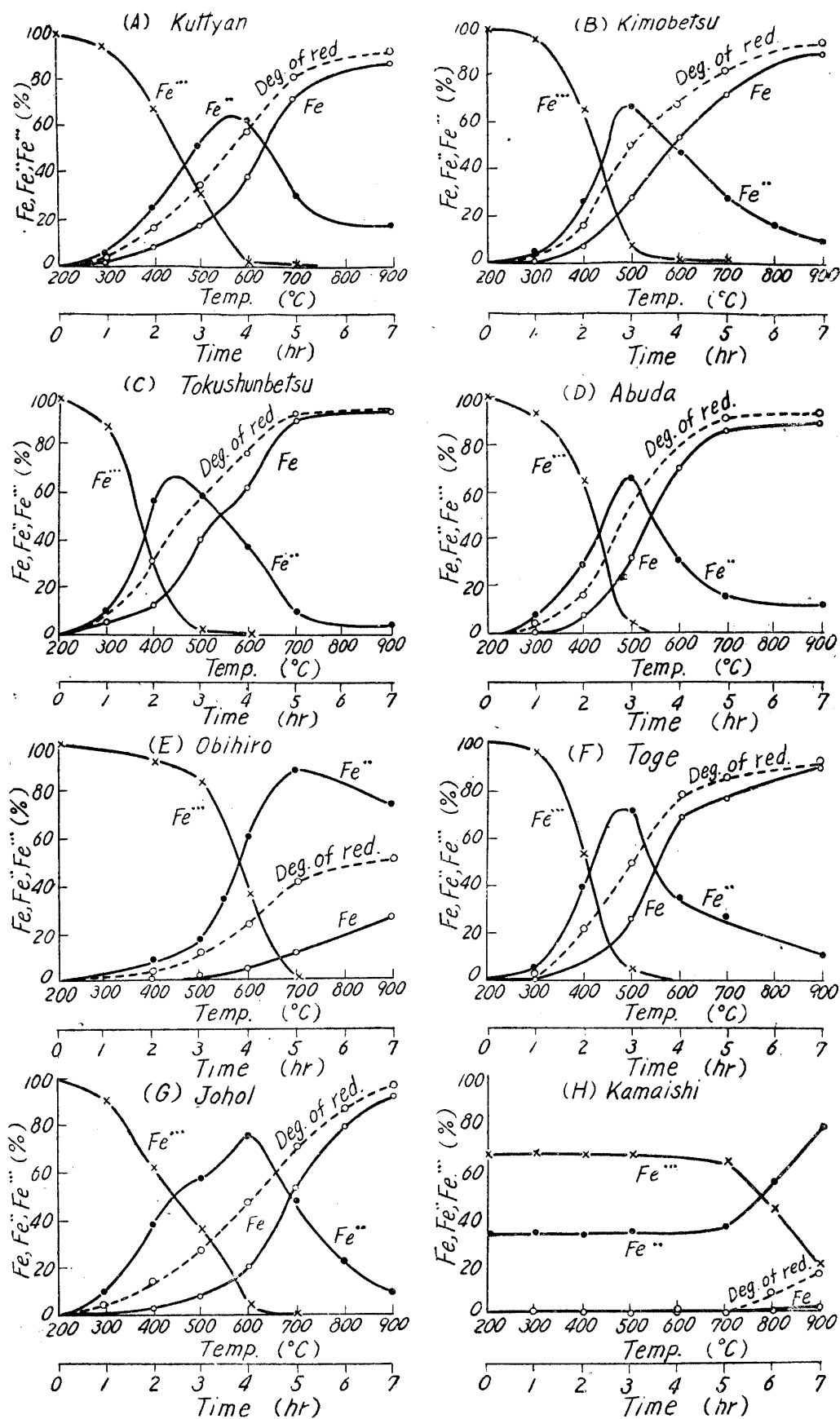


Fig. 8 Reduction Curves of Some Iron Ores.

如くで Table 7 は還元率の値のみ一括して示した。還元試料は CO の解離反應に依り C の析出があるため鑛石中の百分率を以て還元率を計算する事は不都合である故分析値は何れも全鐵 = 100% として還元曲線を書いた。Fig. 8 に於て還元曲線は各鑛石に依り多少の相違があるが大觀するに 350°C 以下の低温度では還元率極めて低く且つ各鑛石共大差ない。400°C 附近より次第に還元速度を増加し還元率は急激に上昇するが 500~600°C 附近に於て一時還元速度を低下する。該温度範圍に相當する試料中には多量の析出炭素が存在する事よりこの一時的な還元速度の低下は CO の解離に起因するやうに思はれる。600°C 以上に於ては再び還元率は急激に上昇するが 700°C 附近に到れば再び還元速度が低下する。

一般に褐鐵鑛は極めて被還元性が良好であり赤鐵鑛之に次ぎ磁鐵鑛は 700°C 以下に於ては殆んど還元されぬ。

Table 7 Degree of Reduction of Several Limonites at Various Temperatures.
Heating rate: 100°C/hr, Charging temperature: 200°C.

	Degree of Reduction (%)							
	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C	700°C	800°C	900°C
Kuttyan limonite	0	2.68	15.86	34.11	57.49	80.21	85.33	89.97
Kimobetsu limonite	0	2.20	15.52	49.60	67.20	81.38	89.32	94.38
Tokushunbetsu limonite	0	7.36	30.80	58.69	75.13	94.69	96.31	96.76
Abuda limonite	0	2.75	16.17	53.11	79.24	89.85	90.80	91.35
Obihiro limonite	0	—	3.28	11.82	23.78	40.74	44.00	50.98
Toge limonite	0	1.57	21.83	48.63	78.25	84.39	88.90	93.76
Johol hematite	0	2.57	13.21	25.37	45.16	68.43	85.57	94.02
Kamaishi magnetite	0	0	0	0.60	—	1.0	8.46	17.94

C) 氣孔率及び脱水吸熱量と還元率との關係

氣孔率及び脱水吸熱量が被還元性を支配する因子であることは前述の通りである。Fig. 9 及び Fig. 10 は此の關係を示し縦軸に各温度に於ける還元率を取り横軸に夫々氣孔率及び脱水吸熱量の

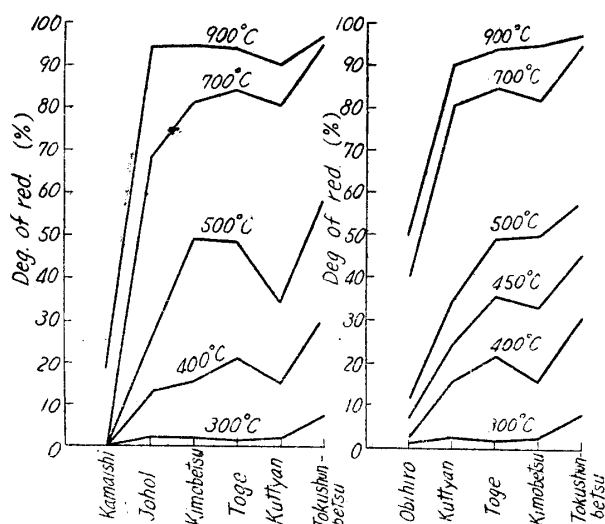


Fig. 9 Relation between the Deg. of Red. and the Porosity.

Fig. 10 Relation between the Deg. of Red. and the Heat of Absorption on Dehydration.

Fig. 10 より明らかな如く 500°C 前後に於て一定の傾向を示し前に特例と考へられた俱知安褐鐵鑛の如きも脱水吸熱量を考慮すると了解される。即ち俱知安褐鐵鑛は氣孔率良好なるも化合物の結合が強固なるため脱水に依り生ずる微細な分子龜裂も少く酸化鐵は緻密に分布すると考へられる。

一般に氣孔率は鑛石中の比較的大なる空隙を代表するものであり従つて單に還元ガスと鑛石と

量の小さなものより順次鑛石産地名を配列したものである。圖より一般に氣孔率大なる程又脱水吸熱量大なる程凡ての温度範圍にて被還元性は良好である。即ち氣孔率大なる程還元ガスと鑛石との接觸面積は大となり脱水吸熱量大なる程鑛石に多數の龜裂を生じガスとの接觸面積を擴大する事に起因するものである。

然し氣孔率と還元率の關係は 300°C の比較的低温部に於ては明かに一定の傾向を示すが高温になるにつれこの關係が稍々不明瞭になり俱知安褐鐵鑛の如きはその例で氣孔率大なるも還元率は低い。

之に反し脱水吸熱量の大小は

の接觸に依り進行する初期還元反應を支配するもので低温にて完了する還元反應に最大の影響を與へると考へられる。これに反し脱水吸熱量は化合物の結合の強弱及び分子的龜裂に關係し 500°C 以上となり又還元ガスの擴散が反應速度を支配するに至り影響を與へるもので還元中期及び後期の反應に密接に影響するやうに考へられる。

D) 鑛石による影響

鐵鑛石中には SiO_2 , CaO , MgO , Al_2O_3 等の夾雜物を含有しこれ等は鐵鑛石の被還元性に影響を與へる。其中最も大なる影響を與へるものは SiO_2 であり CaO も亦含有量の多い場合は障礙となる。之等は勿論原鑛中の結合状態にもよるが SiO_2 が珪酸鐵として存在する場合は被還元性が悪い。

鑛石中の SiO_2 は還元過程に於ても生成した FeO と結合して珪酸鐵となる可能性があり珪酸鹽の生成は一般に高温度で行はれるから主として 700°C 以上に於ける次の還元反應の遲速に影響すると考へられる。

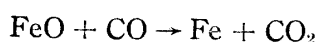


Table 8 Effect of SiO_2 Content in Samples.

Ores	FeO (%) / SiO_2 (%) in Sample at 700°C	Increase of Red. Deg. $\left(\frac{R_{900} - R_{700}}{R_{700}} \times 100 \right)$
Johol hematite	20.27	37.35
Obihiro limonite	9.06	25.14
Kimobetsu limonite	4.93	15.94
Toge limonite	3.64	11.10
Tokushunbetsu limonite	1.42	2.19
Abuda limonite	2.80	1.67

今 700°C 迄還元した試料中の FeO (%) / SiO_2 (%) と 700°C 以上の還元率の増加率の關係を求めると Table 8 及び Fig. 11 の如くである。即ち FeO (%) / SiO_2 (%) の値が大なる程還元速度は大であり焼結は起り難く逆にこの値の小なる程珪酸鐵の生成が起り易く焼結し易く従つて還元速度を減ずる。

E) 高爐内化學反應に關する 2, 3 の考察

本實驗に使用した鑛石試料は約 1mm の破碎鑛なる故實際の高爐に裝入する 50~100 mm の鑛石を 1mm 迄破碎する途中に生ずる物理的性質の變化は含まれておらず又實際の高爐内に於ては $\text{CO} + \text{CO}_2$ の分壓は爐内降下と共に増加するが本裝置では $\text{CO} + \text{CO}_2$ の分壓は約 0.5 atm より 0.43 atm 迄逆に降下する。故に本實驗結果を以て直に大塊の爐内還元の進行狀況を示すとは考へられぬが爐頂より爐胸下部迄の分壓變化は比較的小さく 0.45~0.48 atm 程度であり本實驗に於ける分壓變化は高爐内分壓變化と根本的に差異はないやうに思はれ本實驗結果より高爐内の還元狀況を或る程度推測し得るものと信ずる。

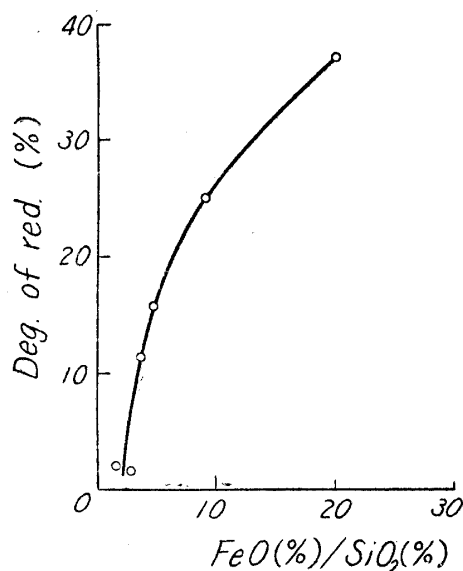


Fig. 11 Effect of SiO_2 content.

4) 鐵鑛石の還元過程の概要 Fig. 12 は前出 Table 7 の結果を圖示したもので附記せる水平線は夫々 Fe_3O_4 , FeO に相當する還元率の値を示す。勿論還元鑛石は内外にて組成を異にするが近似的に平均組成が Fe_3O_4 , FeO に相當する水平線を附記したものである。

高爐内の鐵鑛石の還元は主として次の 3 反應により行はれ更に CO の解離反應を伴ふ。

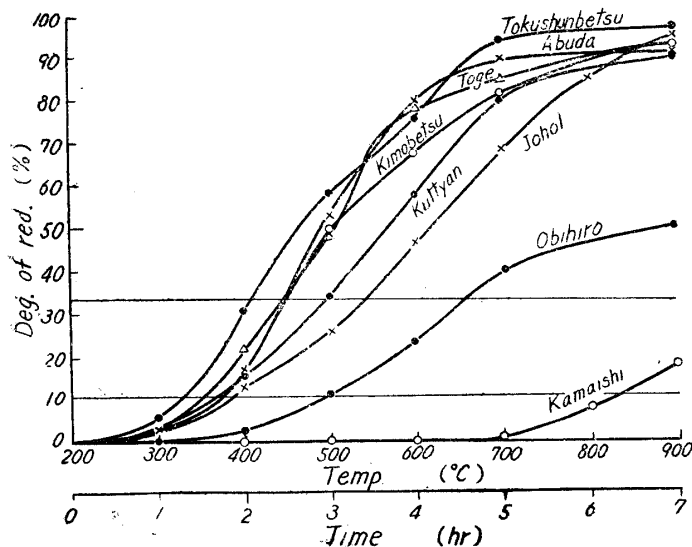


Fig. 12 Reduction Curves of Some Iron Ores.

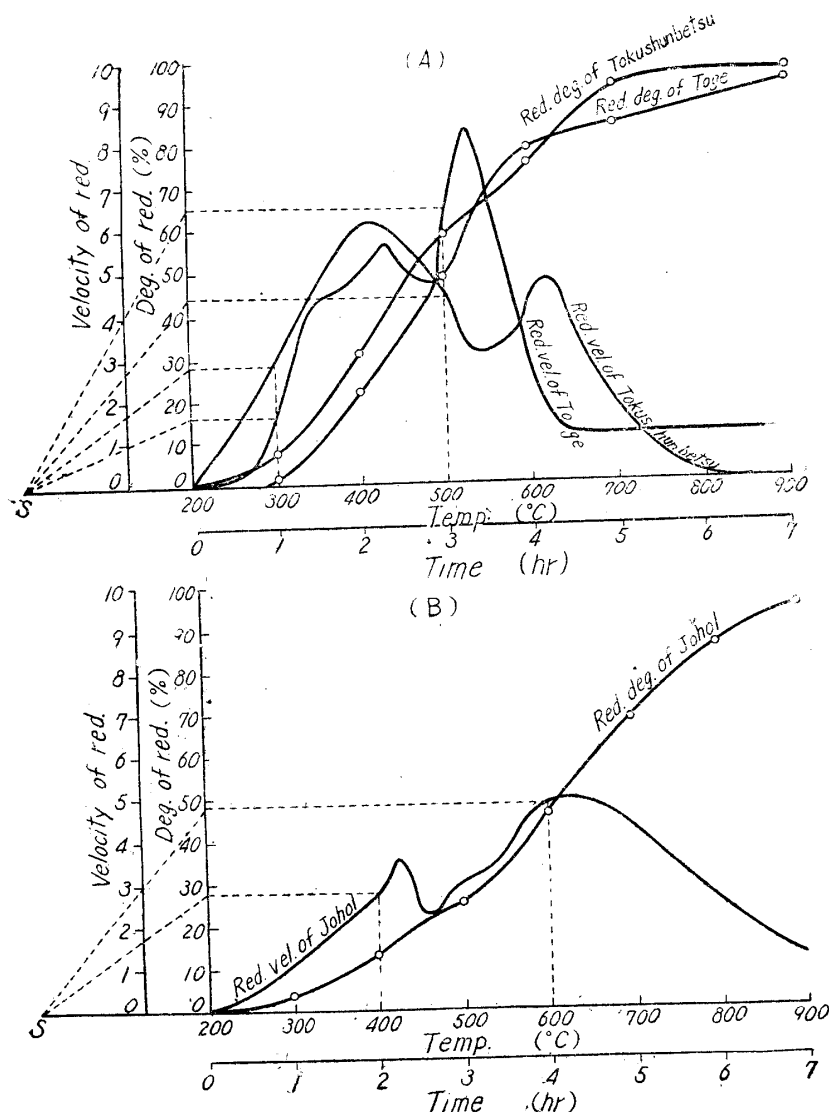


Fig. 13 Velocity of Reduction of Iron Ore.

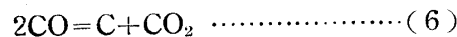
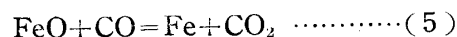
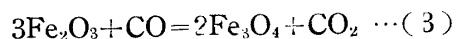


Fig. 12 より判断するに (3) の反応は $350^\circ\text{C} \sim 460^\circ\text{C}$ にて完了し而も鑛石に依りその完了温度は大差がなく高爐爐胸上部に於て完結するものと考へられる。 400°C 附近より (4) の反応速度が急激に増大してくるがその附近より鑛石の物理的化學的性質による差異が明瞭となる。 $500 \sim 600^\circ\text{C}$ に至れば通常の鑛石は (4) の反応を完了し此の附近より金屬鐵は急激に増加し (5) の反応が盛んとなる。一方 500°C 附近より (6) の反応が極めて

著しく微細な黒鉛を析出し鑛石中の細隙に入り込み而も還元ガスを此の反応に消費し鑛石を覆ひガスとの接觸を妨げるため還元速度は減じ曲線に彎曲を與へる。その後は析出炭素による直接還元並びに鑛石の崩壊等を伴ひ極めて複雑な變化を行ふ。 700°C に達すれば略々 $70 \sim 80\%$ は還元を完了し鑛石の影響は漸く著しくなり還元速度は著しく減じ徐々に (5) の反応が進行する。磁鐵鑛は 700°C 以下にては殆んど還元されず高爐内に於ても爐胸中部迄は殆んど未變化のまま降下するものと考へられる。

ロ) 還元速度 前項に述べた如く還元速度は温度と共に増大し $500 \sim 600^\circ\text{C}$ 附近にて一旦低下し再び上昇し 700°C 以上にて急激に減少する。この關係を作圖微分に依り還元速度を還元率の微分曲線として表せば Fig. 13 (A), (B) の

如し。

炭素析出による還元速度の最小點は鑛石に依りその溫度を異にし而も炭素析出反應そのものが鐵鑛石中の不純物、酸化鐵の還元程度、ガス中の水分、鑛石の物理性等種々の因子に支配されるため一定の傾向は認め難く且炭素析出範圍に於ける還元の様相は極めて複雑であり速度曲線も種々なる形を示す。然し一般に $350^{\circ}\text{C}\sim 400^{\circ}\text{C}$ 附近より還元速度の低下が見られその溫度範圍は堅緻なる鑛石程長く上坡赤鐵鑛は德舜別褐鐵鑛に比し遙かに溫度範圍は廣くなつてゐる。

又還元速度の値は S 點を一定に採用することにより比較し得るが明かに褐鐵鑛が最も大である。

ハ) 鑛石種別に依る還元進行の遅速 上記實驗結果に於て鐵分の特に低い帶廣褐鐵鑛を除けば褐鐵鑛の還元曲線は上坡赤鐵鑛、釜石磁鐵鑛に比し明白なる相違を示めす Fig. 14 (A) は本實驗に於ける $\text{CO}+\text{CO}_2$ の分壓の平均値 0.47 atm に於ける CO と CO_2 並びに CO , CO_2 , Fe , FeO , Fe_3O_4 間の平衡を示めし Schlesinger⁴⁾ に依る高爐のガス成分の實測値と本實驗裝置のガス成分曲線を併記せるものである。Fig. の如く本裝置の實驗中のガス組成變化は極めて實測値に近く、還元試験の條件は高爐爐胸部を裝入物が降下する際の條件に極めて近似しているものと見てよい。

Fig. 14 (B) は褐鐵鑛の平均還元曲線と上坡赤鐵鑛、釜石磁鐵鑛の還元曲線を比較併記したもので褐鐵鑛が磁鐵鑛、赤鐵鑛に比し著しく還元の容易なことが知られる。

上坡赤鐵鑛は赤鐵鑛の中でも還元容易なことは周知の事實であり通例の赤鐵鑛はやゝこれより還元が遅れる。

磁鐵鑛は何れも釜石磁鐵鑛に類似の傾向を示すであらう。依つて褐鐵鑛、赤鐵鑛、磁鐵鑛の還元曲線を大體の範圍を以て示せば Fig. 14 (C) の如く表はされる。即ち實際の高爐内に於てはガス成分の變化は Fig. 14 (A) の如き關係にありその還元進行狀況は (B), (C) の如き過程を迎るものと考へられる。Fig. より知られる如く褐鐵鑛と赤鐵鑛は途中の還元率に大なる差異を示すも $900^{\circ}\text{C}\sim 1,000^{\circ}\text{C}$ に到ればその還元率には大差は認められず之に反し磁鐵鑛は爐胸部に於て極めて僅かしか還元されないことを示す。勿論實際の高爐の如き大塊に適用する時は多少の變化は免れないが近似的に Fig. 14 の傾向を迎るものと見て大過ない。

F) 加熱速度の變化に依る影響

高爐操業に於て爐内降下時間を種々變化し鑛石の間接還元を調節し所定の銑鐵を得るのであるがかくの如き場合に於ける還元進行狀況の變化を知るため著者達は前述の實驗裝置に於て加熱速度を 200°C/hr となし Table. 9, Fig. 15 の結果を得た。Fig. 16 は德舜別褐鐵鑛につき加熱速度 100°C/hr の場合と 200°C/hr の場合の還元率曲線を比較併記したものである。

加熱速度を速かならしめる時は還元率は各溫度にて何れも加熱速度小なる場合に比し低くなるが德舜別褐鐵鑛の如く氣孔率、脱水吸熱量共に大で被還元性良好な鑛石に於ては還元途中の経過に差は認められず $900^{\circ}\text{C}\sim 1,000^{\circ}\text{C}$ の還元率は大略一致する。之に反し上坡赤鐵鑛の如く堅緻なる鑛石に於ては 500°C 附近迄は還元の進行は良好であるが 600°C 附近より著しく還元速度を

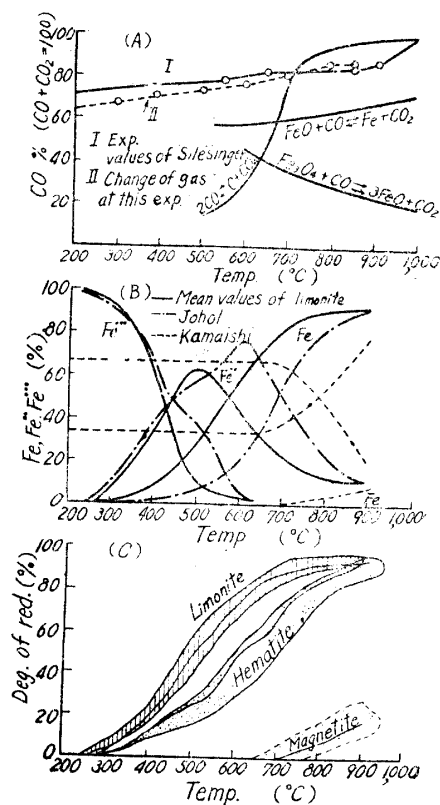


Fig. 14 The Reduction State in the Blast Furnace.

4) Schlesinger, W. A.: St. u. Eisen, 31 (1911), 1,182.

Table 9 Degree of Reduction of Some Iron Ores at Various Temperatures.
Heating rate : 200° C/hr, Charging temperature : 200° C.

	Deg. of Red. (%)						
	200° C	400° C	500° C	600° C	700° C	800° C	900° C
Tokushunbetsu limonite	0	8.43	53.39	62.49	75.79	—	97.53
Johol hematite	0	10.71	—	42.52	48.78	—	73.42
Kamaishi magnetite	0	0	0	0.45	—	2.99	10.88

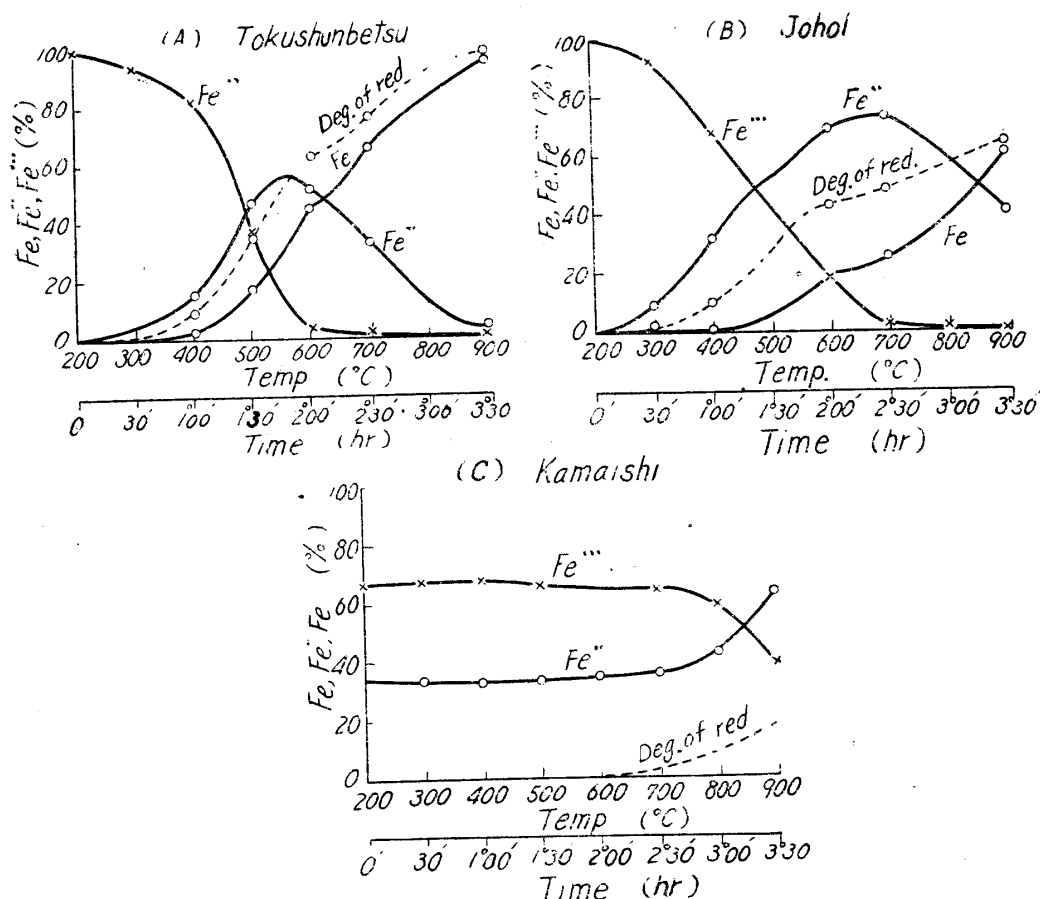


Fig. 15 Reduction Curves at the Heating Rate of 200° C/hr.

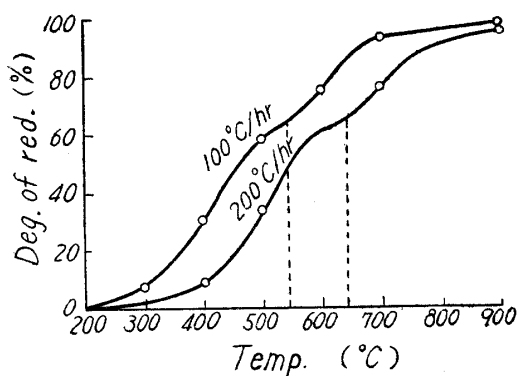


Fig. 16 Effect of Heating Velocity.

低下する。この現象は炭素析出に起因する事も勿論原因の一つではあるが炭素析出範囲を超へても尙還元速度の上昇は認められず次の如く説明す可きものである。

従来一定温度一定ガス組成の下で鉄鉱石を還元する場合 600~800° C に於て還元速度が低下する事がありこれは生成物の焼結に依るものとして説明されている。本実験の如く温度及びガス組成を變化せしめる場合に於ては加熱速度 100° C/hr の如く緩かなる時は反應に充分の時間が與へられ金屬鐵の焼結の影響は殆んど認められぬが加熱速度速かなる時はそ

の影響が著しくなると考へられる。又質堅緻なる赤鉄礦磁鐵礦に於ては特に顯著に現はれるが氣孔率大なる褐鐵礦は左程影響されず 900° C に於ける還元率には大差を示さぬ。

更に Fig. 16 より明らかな如く加熱速度速かなる時は礦石粒に析出した炭素は逃出反應に時

間が與へられないため高温度迄保持され炭素析出に依る還元速度の低下範圍は高温側に移動し範圍は幾分擴大されるが全析出炭素量は加熱速度 100°C/hr の場合に比し明かに少い。

實際の高爐操業に於て装入物の爐内降下時間を速める場合は風量を増加し或は又熱風温度を上昇せしめるが此の場合には勿論ガス組成の變化も通例の操業と異つて來るし爐頂ガスの温度も上昇する故本實驗の如く單に加熱速度のみを變化せしめた場合と多少趣を異にするであらうが大略の傾向を示すと考へて差支へなからう。更に加熱速度を大とする時は析出炭素量は低温部に移り而もその温度範圍は極めて狭く且つ析出炭素量大となり還元率曲線の炭素析出に依る彎曲は著しくなる。

G) 装入温度の變化による影響

前述の如く高爐内に於ける鐵礦石の還元進行は鐵礦石の種類に依り遲速があるが通例の操業速度に於ては $450^{\circ}\text{C}\sim 700^{\circ}\text{C}$ に於てこの差異は著しく爐胸下部に至れば赤鐵礦と褐鐵礦は大差なき状態迄還元される。此れは前述の如くこの程度の加熱速度に於ては生成金屬層に依る還元の阻害が左程問題にならぬ事に起因する。褐鐵礦、赤鐵礦は既述の如く 900°C に達する迄に $80\sim 90\%$ の還元を受けるが磁鐵礦は殆んど還元を受ける事なく爐胸下部に達する。故に被還元性良好な褐鐵礦、赤鐵礦に對し現今の高爐の内形が適當なりや否や甚だ問題であり又殆んど爐胸上部に於て還元されぬ磁鐵礦に於てもこの事は當然問題となる。あまりにも降下速度が速かなる時並びにあまりに高温度より装入する事は金屬鐵又はウィステイト相の焼結によりそれ以後の被還元性が著しく害される恐れがあり適當な装入物降下速度及び装入温度を保持する事が必要である。著者はこの點に關し 2、3 の指針を得るため還元開始温度を種々變化しその温度に相當するガス組成より還元を開始し 900°C 迄還元を行ひ次の結果を得た。Table 10, Fig. 17 は實驗結果を示め

Table 10 Degree of Reduction at Various Charging Temperatures.
Heating rate : 100°C/hr .

	Charging Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	Degree of Reduction (%)							
		200°C	300°C	400°C	500°C	600°C	700°C	800°C	900°C
Kimobetsu limonite	200	0	2.20	15.52	49.60	67.20	81.38	89.32	94.38
	400			0	13.99	61.47	81.82	—	88.09
	500				0	34.50	69.02	81.89	84.15
	600					0	61.66	78.46	90.28
Johol hematite	200	0	2.57	13.21	25.37	45.16	68.43	85.57	94.00
	500				0	37.23	63.96	82.60	91.32
						0	30.68	41.96	63.65
	600								

す。Fig. 17 は上坡赤鐵礦、喜茂別褐鐵礦に於て装入温度を變化した場合の還元率曲線を比較したものである。

Fig. に示す如く装入温度が上昇するにつれ還元時間は短縮されるため同一温度に於ける還元率の値は装入温度が高い程低くなるが還元速度は装入温度が上昇するにつれて著しく大となり還元率曲線は高温度に近づく程一致する傾向を示す。喜茂別褐鐵礦に於ては装入温度を 500°C に上昇しても尚ほ 900°C に於ける還元率は 84.15% を示すも 600°C に上昇すれば Fig. 17 (C) 及び Fig. 18 (A) に示す如く著しく急激に還元せられるため鐵石は多數の歪を受け粉狀となり還元率は逆に上昇している。これに反し堅緻なる上坡赤鐵礦に於ては鐵石の破碎は起らぬが 500°C 以上の装入温度を與へる時は Fig. 18 (B) の如く金屬鐵が急速に生成焼結し擴散を妨げ還元率が急激に低下する一方析出炭素量は装入温度の上昇と共に減少し 600°C 装入の場合は微量の析出炭素を認めるに過ぎない。

近時高爐の内形設計に關して爐胸高さは現今の如き高さを必要としないとする論が一部に唱へられているが本實驗結果より考察するに被還元性の立場のみより考へれば現今の如き高さは必要としないが鐵石とガス間に十分な間接還元の機會を與へ且つ鐵石の粉狀化、金屬鐵の焼結に依る

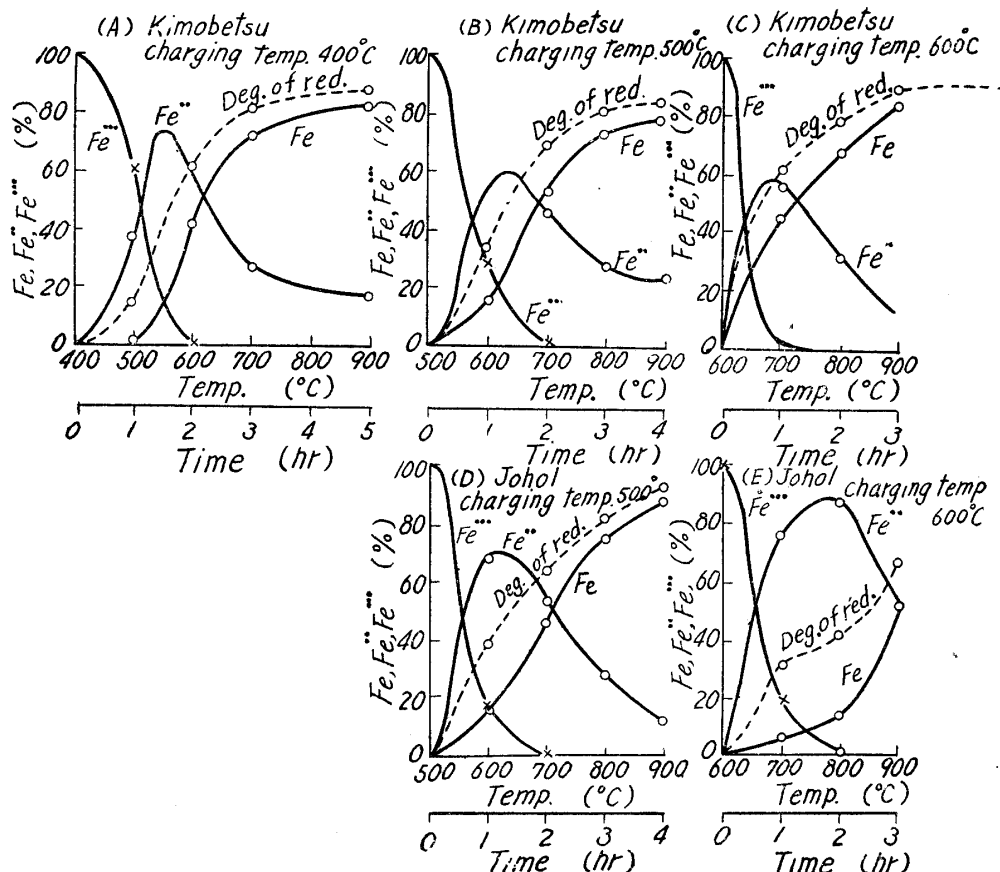


Fig. 17 Reduction Curves of Iron Ores at Several Charging Temperatures.

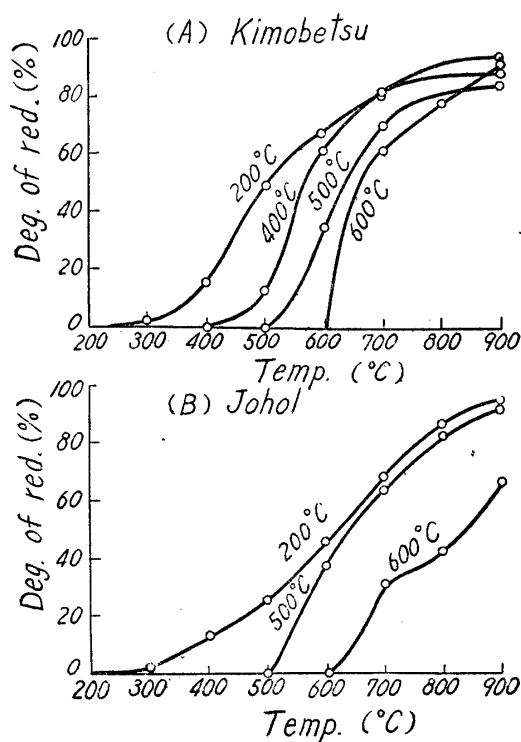


Fig. 18 Effect of Charging Temperature on Deg. of Red.

還元速度の低下等を防止するためには爐頂ガス温度は500°C以下とする必要がある。

尤も装入する鑛石の種類に依り条件は異なる可く又爐内に於ける熱量の有効利用, 爐頂設備の耐熱性, 骸炭の性質等廣範な角度より綜合的検討を加へねばならぬ事は論を俟たぬ。

4. 結 論

各種褐鐵鑛を赤鐵鑛, 磁鐵鑛と比較しつゝ、温度及びガス組成を爐頂より爐胸下部に至る迄の範圍にて連續的に變化せしめつゝ、略高爐内と同一條件の下に還元し鑛石の被還元性を比較し更に高爐内の還元進行状態について考察し夫々次の結論を得た。但し本實驗は直徑約1mmの粒碎鑛石を使用し實驗裝置の温度及びガス組成の變化は單に代表的なる數値に過ぎず本實驗結果より實際高爐内の状況を推測するには常にこの差を考慮しなければならない。

A) 鐵鑛石の被還元性に関して次の如き諸點を確めた即ち被還元性の良好なるべき條件としては

(1) 氣孔率大なる事。(2) 脱水吸熱量大なる事。但し氣孔率は主として初期の還元を支配し脱水吸熱量は500°C以上にて起る中期及び後期の還元を支配

する。(3) 錳石特に珪酸含有量少き事。(4) 酸化度大なる事。

B) 高爐内に於ける還元反應の進行狀況を推論し次の諸點を明かにした。

(1) 褐鐵鑛、赤鐵鑛、磁鐵鑛の大略の還元進行は Fig. 14 の如く表される。(2) 高爐内に於ける還元速度は Fig. 13 の如く表され炭素析出範圍で最小値を示す。(3) 赤鐵鑛は高爐内に於て $900^{\circ}\text{C} \sim 1,000^{\circ}\text{C}$ の溫度に達すれば大略褐鐵鑛と大差ない還元率を示す。磁鐵鑛は大部分未還元で爐胸下部に達する。

C) 加熱速度を速かならしめる時は炭素析出範圍は高溫部に移動し範圍も擴大されるが析出炭素量は少い。

D) 高爐内に於て還元率を低下させずに又鑛石の粉狀化を可及的防止しつゝ良好な還元率を維持し得る最高裝入溫度は 500°C 程度と推定される。

E) 高爐シャフト部の高さは、特に被還元性不良な鑛石の場合を除いて、還元反應に關する限り必ずしも今日の設計にみる丈けの高さを必要とせず、適切な設計に依る低シャフト爐としての操業が可能である。併しシャフト部は他面熱交換裝置として有意義である事が指摘される。